ANTI-FOGGING FILM, AND SUBSTRATE WITH ANTI-FOGGING FILM

Patent number: JP2001261376

Publication date: 2001-09-26 Inventor: KONDO SHI

or: KONDO SHINJI; YONEDA TAKASHIGE
int: ASAHI GLASS CO LTD

Applicant: Classification:

710711111 012 100 00 212

- international:

C03C17/22; C03C17/06; C03C17/23; G02B1/10;

B60J1/00

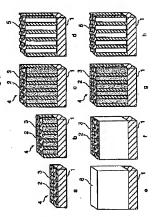
- european:

Application number: JP20000076841 20000317 Priority number(s): JP20000076841 20000317

Report a data error here

Abstract of JP2001261376

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an anti-fogging film having a liph film strength and excellent adhesivity to a substrate. SOLUTION: This anti-fogging film is formed by removing one-dimensionally grown columnar phases 2 from a composite film 4 consisting of a great number of the columnar phases 2 and a matrix phase 3 our substrate 1 and has a great number of one-dimensionally penetrated pore enclosed by walls continuous from one surface of the film to the other surface and <=30 deg. contact angle to water.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

THIS PAGE BLANK (USPTO)

		ב כ	7
		2	2
	-		2
	2		,

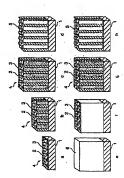
		(43)公開日 平成13年9月26日(2001.9.26)
(51) Int.Cl.'	酸別割号	P J
C03C 1	7/22	C03C 17/22 Z 2K009
1	7/06	17/08 Z 4 G 0 5 9
1	7/23	17/23
G02B	1/10	B 6 0 J 1/00 H
// B60J	1/00	C 0 2 B 1/10 Z
		審査請求 未請求 請求項の数6 OL (全 10 頁)
(21)出顯器号	特置2000-76841(F2000-76841)	(71)出顧人 00000044 旭朗子疾式会社
(22) 出版日	平成12年3月17日(2000.3.17)	東京都千代田区有楽町 - 厂目12番1号
		(72)発明者 近藤 新二
		神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地
	1	规则子株式会社内
		(72)発明者 米田 貴重
		神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地
		旭硝子株式会社内
	1	Fターム(参考) 2X009 CC03 CC14 D003 DD04 EED2
	i e f	40059 AA01 AB07 AB11 AC21 EA01
	1	EAD4 EADS EAD7 EA11 EA12
		EB03 EB04 EB06 EB07

(54) [発明の名称] 防傷惑および防爆膜付き基体

(57)【要約】

【課題】膜の強度が高く、基体との密着性にも優れた防 瞬膜の提供。

景観の機体。 「解決手段」連体1上に一次元的に成長した多数の柱状 相2と、それ。是以り囲むマトリックス相3とからなる権 き頭4中の、柱状相2を除去することにより形成され、 歳の一方の表面から他方の表面まで連続する版で取り囲 はれて一次元がよ異過ずる多数の気孔を有し、木に対す を接触が30で、以下である、影響原5。



【特許請求の範囲】

(請求項 1) 本休上に一次元帥に成長した多数の住状相 と、それを取り配性ですりックス相とからなる報告報中 の、一次元帥に成其した住状相を除去することにより形 成された、誤か一方の表面から他方の表面まで連絡する 数で取り期まれた一次元帥に重慮する多数の項礼を有す も防島数であって、小に対する接触角が30・以下であ ることを特定する防島駅。

【請求項2】前記防曇膜が、酸化物、炭化物、ホウ化物、窒化物および金属から選ばれた1種以上からなる請求項1に記載め防曇膜。

【請求項3】前記一次元的に貫通する気孔の平均孔径が 1~500nmである請求項1または2に記載の防暴 ***

【請求項4】前記防暑號の比表面積が20~2000m 1/gである請求項1、2または3に配載の防暴器。 【請求項5】素件上に、請求項1、2、3または4に記 載の防暑膜を有する防暑限付き基体。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、一次元的に質過する気孔(以下、一次元賞通気孔ともいう)を持つ防量額に関する。 詳しくは、旅ガラス、鏡または光学レンズ表面等の最り防止用防量膜として好適に利用でき、高耐久性を有する防機脈に関する。

[0002]

【従来の技術】 浴室や洗面台の側は水蒸気を多量に含む 空気に動れると、表面にかか線長程度かそれ以上の大き をか水蒸炉付きし、その水面によって光が瓜及替され巻 を生じる。また、外気で冷やされた建築物の窓がラス内 面、自動車とどの原助がラス内面よれは環境の表面に、 水の波表限度が大れ以上の大きるか水液が付着、 で水滴によって光が配出されると響を生じる。これらは、 本来透明でおよれてきがすると響を生じる。これらは、 本来透明であるべきがラス表面に微小な水液が付着する ことによる

[0003] の問題の根本的な原因は、鏡や窓に使われるガラスの表面が観水性と観水性の中間の性質、純水の接触角で50~90・程度)を示し、液滴が中環状に対うス表面に付着することに起因する。このようを問題は、ガラスのみならず水に対する漂れ性がガラスと同等である意思、セラミックスまたはある穏のプラスチックスでも同様に起こううる。

[00041 □のように表面が微小を接続の何者によって最る問題を解決するために、ガラスやアラスチックス の表面に既水地の腰を形成し、水油が付着しても半球状 にならないようにすることで防器性を見返させる方法 が提案されてきた。具体的には、A)ジメチルアルキ ルアンモニクムフロリドなどの有機カチオン界面活性柄 でガラスやデフスキックスの表面を個水化処理する方 ※ B) 用部が新り続け、MY が変形関節 フィルムをガラスやプラスチックスの表面に貼り付ける 方法などが提案されてきた。

【0005】また、C) ガラスやプラスチックスなどの 表面に多孔質か無機関(アルミナやアルミナーシリカ系 など)を形成し、表面の凹凸によって親水性の向上を図 る方弦などが試みられてきた。

【00061 Lかし、A) の方法においては、再届活体 那か付着力が開かため、第グラスや自動車の風防ガラス に用いた場合、すぐに昇張活性利度分が影離して個水効果 果および助鼻効果がなくなる問題があった。また、B) の方法では、現那性外風が最近が最少がより 出して観水効果が低減したり、透明樹脂ライルとが太陽 光で多化し適明性を失う問題があった。

【0007】C)の方法は、上記有機理を用いる方法に 比べてある程度階及性の向上が期待できる。しかし、こ のような器では、防嚢効果を上げるため原の気孔悪を増 加させると、腰そのものの機度、および、腰と蓋板との 密着強度が低くなる、特性上相矛盾する同酷が生じる場 合が多かった。

【0008】また、通常、多孔質無機要を形成する場合、シリカやアルミナなどの開始来を含むせラミックスラリーを開き、メラリーを持て、メラリーを表す。大変やドラーベード接などでガラスやラステックスの表版に適布した後に加強、砂塊または晩齢する方法が用いられるが、この方法で作られる複では、原中に含まれる表現の表現を組織である。ため、ドエルの引が必ず存在するのが通りく、数十ルルの引が必ず存在するのが通りで、よりに大きな孔が表現に存在する。と、この孔に空気中に浮速するタバコのヤニや各種別値などの微型子がはまりころ段単な必ずではこれらを取りまくとが理解になる問題があった。これでは、これを取りません。

100091

【発明が解決しようとする課題】本発明は、従来技術が 有する前述の欠点を解消し、原の強度が高く、基体との 密者性にも優れる防暴膜および防暴膜付き基体の収 目的とする、本発明はまた、汚れが落ちやすい戦時を 膜および防暴駆付き基体の提供を目的とする。

[0010]

【課題を解決するための手段】本男別は、高年上に一次 元別に成長した多数の住状相と、それを取り回じマトリ マク和性からなる機合機中の、一次元別に成長した社 税制を除去することにより現成された。原の一方の映画 から他方の表面まで連絡する様で取り回まれた一次元的 に買慮する多数の現几を有する的機能であって、不に対 する機能的が30、以下であることを特徴とする助機能 を指する。

【0011】本発明においては、マトリックス相が防暴 腰を構成する材料となり、該マトリックス相は組密質体 である。本発明の防暴限は、二段階のプロセスで形成さ ある。すなわち、第一段階では、一次元のに成長した多 数の柱状相と、それを取り開せてトリックス相とからな る複合膜を形成し、次に、第二段階で、その複合膜中の 一次元的に成果した住状相をエッチングで除去し、マト リックス相のみを残留させる。

(00121第一段報において複合類を形成する方法と しては、一次方的に成長した柱状相とそれを取り配せ トリックス相右からなる報告版を物理的成膜法により面 接形成する方法(以下、報告機の第一形成方法ともい りと、まずオモルフェス部隊は要と拡大に形成し、 つぎに無処理によって共乱反応を起こし、これにより一 次元的に成長した柱状とれた取り間化すりリックス 組とからなる性依拠を形成する方法(以下、複合側の第 相とからなる性依拠を形成する方法(以下、複合側の第

二形成方法ともいう)、とが挙げられる。

[0013] 国1は、本発明の防傷膜を形成する年順を示す板式図である。図中: a ~ dは、接合服の第一形成 方法を用いて、未得明の肺療療が助する手順を示し、a は基体 1上に特理的成膜法により往状相 2とマトリックス相 2とかくなる 液合膜 4 を形成したが態 (中期)、 は複合膜 4 の形成が終了した状態。 d は選択エッチングにより 一次元等い成身上心往状態 2を除去し、本死明の耐震膜 5 が形成されば脱影。それを不示す。

100143 また、モートは、複合限の第二形成方法を 用いて、本発味の貯養膜を形成する手限を示し、こは選 客を置を含む大トファス開除は後を各様へ上には選 した状態。「は無処理によって原表面に土土組織が形成 された状態。」は実面からの整果拡散によって共長反応 実した世材相(実好金属的に制体結晶)2とそれを取り間 かマトリック・利用 からなるも出植物が形成され 別4 ができた状態、トは選択エッチングにより一次元的 に成長した世材相2を除去し、本発明の貯養膜5が形成 された状態、多七そむホティ

【0015〕指令側の第一形成方法において、報合限を 形成する物理的成態法としては、スパック法、原着法、 くいり法、レーザーアブレーション法、分子線エピクキ シー法とどが繋がられる。このなかでもスパック法は、 他部な限を得べすいこと、活体との密性性が高い環が得 られることに対えて重発性や大面視成限性に優れてお

り、特に好ましい。 (4016) スパック法によって複合膜を形成する場合、柱状相を形成する材料と、マトリックス相を形成する材料と、マトリックス相を形成する材料を用いてターゲットを構成する材料の形末としては、特に限定されないが、柱状相を形成する材料の形末と、レリックス相ど形成する材料の形末を混合したものをターゲットとするとができる。

[0017] また、往状相を形成する材料からなるターゲットの上に、マトリックス相を形成する材料からなる 般mm程度の大きさの小片を多数配置し、報会ケーゲットとしたものも貯造に利用できる。反対に、マトリック ス相を形成する材料からなるケーゲットの上に、往状相 を形成する材料からなる数mm程度の大きさの小片を多 数配置し、複合ターゲットとしたものも好適に利用でき

6. 【0018】複合頭の第一形成方法によって複合限を作 製する場合、 柱状相とでトリックス相の材料の組み合約 壁としては、 柱状側の材料とマトリックス相の材料の組み合約 聴時に相外類を起こす組み合わせであればよい、 本形財 においては、 柱状相をエッチング後の細肌の外上、 相を取り聞びてトリックス相を残留相として利用するた め、 柱状間の材料としては、 柱状に成束しやすい強度で あって、 酸・アルリ等に容易に海解し、 マトリックス 相の材料との結合エネルギーが小さく還元されやすい金 展または合金位数者とい

【0019】 註状相の材料の例としては、実用的にはスパッ方時の取り扱い的容易を考慮し、ソーマ、M、N、F、E、Co、Cu、Znなどの3 位野会員 およびそれを主成分とする合金、Mgなどのアルカリ土 類金属およびそれを主成分とする合金から選ばれる1種 以上が挙げられる。その他、A1、In、SnおよびP ななども利用できる。

【0020】 残密報として利用するマトリックス相の例としては、シリカ、アルミナ、チタニア、ムライト、スーディエライト、スピネル、ゼオライト、フェルスチライトなどの酸化物、鉄化ケイ素、炭化ケチン、炭化が砂にコーウム、炭化ホウ素とどのボで物、塩化ケイ素、窒化チクン、黄化ジルコニウムなどの酸化物、Cr、N1、Cu、Au、A1、Ptなどの金属、から選ばれる1種以上が呼ばられる

100211 接合原の第一形成方法においては、柱状間 とマトリックス相の材料の混合比および原原枠を制御 することにより、一次元がに成長した柱状間のまわりを マトリックス相が取り囲んで漁場組織が形成される。明 えばズバック法で被合原を形成する場合、成長する柱状 相の平均重弦は、柱状相とマトリックス相の体別は よび成膜条件(ズバック時のA・ガス圧)によって変化

する。 【0022】一次元賞選択孔の直径は一次元的に成長す を柱状期の直径にほど一致するため、エッチング後に最 終的に得られる本界明の防御型即つ、少方で選別乳で利力 孔径は、往状相とマトリックス相の材料の混合社および 成現条件(スパック時のA・ガス圧や塩髪温度等)によって変えるととができ、別えば、Co-SiOの 場合、2PaのA・ガス圧で製膜した限中のCoの配径 が8 nmであるのに対して、8PaのA・ガス圧で観度 した場合でのの性証が約40 nmになることが確認され

ている。 【0023】複合膜の第二形成方法において、アモルフ ァス前駆体膜を形成する方法としては、スパッタ法、蒸 数法、CVD法、レーザーアブレーション法、分子線エ ビタキシー法などの物理的成膜法や、ゾル・ゲル法、ス プレーバイロリンス法または集布法などの溶液法、 に、メッキ法など利用できる、このなかでもスパッタ は総奈な膜を得やすいこと、基体との改着性が高い膜が 得られることに加えて量差性や大面積皮膜性に遅れてお り、物に好きは、

[0024] ネバッタ法等によってアモルファス削縮体 膜を形成する場合、住状相を形成する材料と、マトリッ クス相を形成する材料を用いてターゲットを構成する方 法としては、特に限定されないが、住状相を形成する材料の的未足。 トリックと日を形成する材料の加末を組 合したものをラーツットにもとができ。 別来とば、 Fe−51−0系のアモルファス削縮体膜を形成する場 合、Fe O粉末と310円を設ったしたものをターゲットとして使用できる。

[0026] 薄枠を風以かの金属元素としては、続いて 行力れる熱処理時に那年命能と反比しないものでは よい、この金属元素は無処理時に往状間(運移金属化合 物計状結乱) 4双 7間 12 でトラックス 24 グ(後に一次元)重要が見る分の温を相応する成分となるか め、限の利用目的によって遊ばれる。例えば、Si、A i、Ms、Zi、Si、Inなどが解析される。

【0027】 オモルファス前駆体膜をスパック成散する 場合、操作行れたの無効率は、コーマー次で助に戻せす も柱状相の直径は、スパック時のArがス圧により変化 する。 例えば下e ~ 51 - 0 系の原で熱急車するとは、り変化 ボス圧で製理した服を600元を発地車するとは、8 Pa のの直径のヘマタイト(Fe₂O₃) が所出するが、8 Pa 図入 アメスエで製理した場合、同機の処理を分配を 種的20元であった。 一次元前に成長する 住状相の値にはは一次す たか。エッナング操に振移的に得られる水型のの勝 吸の一次元素が重圧がある。 のでは、大力が出まる。 が成れていた。 が成れていたが、 が成れていた。 があれていた。 は、成果本件(スパック 等のみたがスエリによって、制御できる。

【GO28】 複合限の第二形成方法においては、 選移金 混くそれ以外の最高および始業を含むアモルファス開窓 体限を加熱処理して、選移金優配化物とそれ以外の金属 の酸化物が分離が出する。共乱分解反応を起こさせる。 このアモルファス相からの二相が出は同時に、しかも限 表面から起こるととが重要である。加熱するともの処理 表面から起こるととが重要である。加熱するともの処理 条件としては共晶分解反応が起こる条件であればよい。 すなわち、温度については、共晶分解反応が起こる温度 でなおかつ反応が充分な速度で進行する温度であればよ い、具体的には400~650で程度の温度が舒まし い

【0029】共長外解反応を引き起こすためには維持金 級の価数を変化させる必要がある。この方法としてアモ ルファス前駆除硬を設化性の雰囲気で処理する場合と道 元性の野盟気で処理する方法の2つが可能である。陸化 例の共乱反応の場合、湿売野銀で必要するとホート 形成してり一な共品組載が形成されない場合がある。こ の場合には酸化野盟気下で熱処理することにより均一な 共品組載を形成できる。

[0030] 第二別間では、第一別間で別点された場合 腹から、一次元的に伸いた住状相のみを絵やアルカリを 用いて選択的にエッチングし、取り除く。このエッチン グ規度で用いる酸としては皮肤、塩酸、細酸、シュウ 販・静酸をとしては皮肤、塩酸、細酸、シュウ たものが個ばれる、例えば、接合膜の第一形成力能によって作製された金属コパルト・シリカ場合膜から金属コパルトを取り除くにはひ、1mの1/Lの細胞が開発が 数が開設場するだけで金属コパルトのみを完全に除去で きる。

【0031】また、複合製の第二形成方法によって形成されたFe-Si-O系の複合版の場合、一次元的に伸びたヘマタイトは塩酸の水溶液に可溶であるのに対して、シリカは両溶液に不溶であるため、約6mo1/Lの塩酸水溶液に膜を浸漬することにより選択エッチングできる。

[0032] 本売明の防暴限は、上述のようにして形成されたものであり、原の一方の表面から能力の変面が、 連続する形で取り、原の一方の表面から心がに重適するを繋の気 孔を有する防暴膜であって、水に対する損散角が30° 以下の原である。水に対する接触角が30° 超では、充 分を防塞を決か得るたかい。

【0033】本発列の防暑限は、酸化物、炭化物、ホウ 化物、整化物および金属から選ばれた1種以上からな り、用途に応じて選択されるが、耐久性、強度、化学的 安定性、形成しやすさ等の観点から、酸化物が幾も好ま しい。また、防暑性の観点からはシリカが好ましい。

【0034】また、本売卵の防倉膜における、一次元的 に買通する気孔の平均孔径は、1~500nmである とが好ましい、1 m 未満では、充分な事盤効果が得ら れず、また、500nm 超では、充分な防嚢効果が得ら れないうえに、膜の強度または基体との密着性も低下す る可能性がある。

【0035】さらに、本発明の防暴膜の比表面積は、2 0~2000m²/gであることが好ましい、20m²/ 寒未満では、充分を防暴効果が得られず、また、200 0m²/g枢では、充分な防発効果が得られない可能性が ある.

(1003円) 開発機構としてはFe、N1、CF、Vなどからなるステンレス類やハステロイなどの割散性性の合金が好強である。また、未来別の影像機を、多有食セラミック基板率の、表面に凹凸を有する基体上に形成する場合、表面の凹凸があまり着しくなければ、第一形成力法によるその大による後の場合、または、野心のはを形成が買い場合には、表面の凹凸が流して第一段階の機の速停所が買い場合になる手の地でである。 最後である。または、東江地域方は、25円の一段では、大の多条時間を形成して第一段階の機の速度が接続がすれば、100号には、大阪町の凹凸が流りて、100号には、上下の多条時間を形成すれば、元分を密音強度できる。本界明の防器関係を指数でした。本界明の防器関係を指数できる。本界明の防器関係は、単原の風防ガラス、維架物の度ガラス、鏡、光学レンズ毎に使用された防御機をとび形式を

[0038]

【作用】本発明の防嚢膜は、腺表面から連続する気孔が 膜内部まで存在することから、表面に付着した水流が膜 内部まで没透し実用上防暴効果を示す程度に高い観水性 を有する。

100391 さらに、本発明の防暑限は一心元の用遺気、 化のまわりを連枝したマレックス相が取り囲んでいる から、後来からある多孔質素機関に比べて原理的に開始 成が大きく、基体との密軸性も良い、開発度が大きいと とは、途珠の多孔質素機防毒器がセラミック哲学を始結 などで減く結合したものであるのに対して、本発明の膜 では一次元質調気孔を取り囲むマトリックスが完全に連 能した一体皮部形であることにより

[0040] 対へ、基献との密着性についても、第一段 解の指金器(第二形成方法によるアモルファス市職体院 を含かて)を入いる対策を開成すれば特に密維性の高 い限が持ちれる。また、従来の多孔質無限限は、防量効 が足が持ちれる。また、近来の多孔質無限限は、防量効 が足が持ちなが、原と基板との密着物能が低くなる。特 性上根元者とが開始としる場合が多かったが、本現明 の防患限では、減い物量効果を維持しつつ、原の効能 と、基体との燃性性を、野方とも高くすることができ、 防機性と高対したを有する防患を実現できる。

[0041]

【実施例】(実施例1)複合膜の第一形成方法を用いて、厚さ1、2mmのソーグライムガラス基板上に金属 coとSiOgの2相からなる複合膜を形成した。スパッタに関しては、直径15、24cmの金属Coターグ

【0042】このようにして形成したCo-SiO,複合数をTEM (透過型電子顕微鏡)で観察した結果、平均粒径約10nmのCo結晶粒子が柱状に成長しており、そのまわりをアモルファスのSiO。マトリックス相が取り囲んでいることが確認された。

10043)第二段階として、上記の方法で形成した嬰 厚500nmのCo-SiO,複合層を0:1mO, しの確認が溶液に分が間波揚してエッチングを行った。 Co-SiO,複合膜からCoの比較相をエッチングに が表し対象的像いが必要とSEM(生変型電子調整線)で 觀察した結果、Co柱状相が帯出し、SiO₁マトリッ クス相が発出しいることが可能された。

2人品の次額センいる。 (0044月間2は、以上のようにして形成された防暴 膜の液性窒素温度での等温度影響曲線である。図から、 差に(P/P)。90、6付近で開放電業ガンの分。 ・脱離が見られ、得られた防暑限が重度10nm型度の 細孔を多数有し、孔の内型の比表調積が約100mm 人質(活性)上相当する程度)であることがわかる。

[0045]また、待られた防傷腺の表面に直径約1mmの地外の水液を流下して接触物を測定したところ約1 5、であった。また、待られた防傷腺を基板とと常定環に入れ、時間解除しらで程度に冷やした後に、取り出して呼及を吹きかけたところ、限のある部分には最小生じないのに対して、限のないガラス表面には微小な水流が付着して各が生と下透明になった。

10046)上述の貯倉駅の組入性を、テーバー間算託 性経験により取べたとろ、1000回転にもも小砂 放角、防倉性能、速男性等に実化は見られなかでかった。な お、デーバ関連係を試験は、抽版のCS1の単テーパ型 映発輸起 JIS R 6と32に規定するAA180等の 関連紙と同様の品表の研想を用い、5008の需要 かけ、607年7100回転に、日康を興度をせることによって行った。以下の側におけるテーバー指導技能 返数は同様である。

【0047】(比較例1)ポリスチレン放射子(平均粒子(平均粒子(平均粒子(円)カートが高端に加砂かよう花板頂面にカーティング液を、ソーダライムガラス基板表面に住布した役、約400℃に加熱し、腹原500mの引力が引力が表形成たた。実施例1日間20万元が開始を開始したりがある。

べたところ、 000回では、膜が一部剥離し、透明性 が損なわれた。

[0048] 「実施例2」が限速度を約0.3 nm/s ecとしたこと以外は、実施例1と同様にして、原厚5 00 nmのC かっち10、複合機要形成した。このCo っち10、複合機列部の構造は、実施例1で得られた何の っち10、複合機列部の構造は、実施例1で得られた何の まわりをアモルファスのS10。マトリックス相が取り 囲んでいるが、この場合にはCo結晶や子や生物力子能が勢 20 nmと大きくなっていることがかかった。

【0049】上記の方法で作製した脚原500mmの試料を0.1m。 「人しの研修水溶液に5分間浸漬して0柱状用を溶解除去た、実練削1と同様に00柱状用が溶出し、5(0マトリックス相外質化た、脚の状本調解、採水性対する接触的は、七れぞれ約1000mパタおよび13°であり、呼気を吹きかける実験により実施削1とほぼ同等の助金効果があることが確認された。

[0050] 紫焼倒の3 紫焼倒 1と開始の積金クーゲットを用い、次のようにして、厚さ1. 2mmのツーグライムガラス素板上に、Co-SiO, 複合器を形成した。すなわら、裏支槽を5×10*1Paまで解気したのでによっだスを乗りし、裏交槽の3のガス上があったなようと流量開始し800℃の高限度入力によりアラズマを発生させた。皮製造成は約0.6 6mm/secであり、成熟時に基板温度を20℃に加熱した。で

[0051] 1のCo-S10,接合機が締め構造は、 実施例1で持られたCo-Si0,接合膜と同様に、C 。結晶能子の体状機のまわりをアモルファスのSi0, マトリックス相が取り囲んでいるが、この場合にはCo 結晶の平均粒子径が約100nmと大きくなっていることがわかった。

【00531上記の方法で作製した原写1500nmの 試料を0.1mol/Lの調酸水溶線に15分間浸掘して0.6近千を海解応えた、実施別12同様に、Cott 状出が溜出し、SiO3でリックス相が保留した。原 の比表面膜、過水に対する接触向は、それぞれ約100 Omi/gおよが12°であり、呼気を吹きかける実験 により実施例1とほぼ同等の助鼻効果があることが確認 された。

の結晶性子の柱状相の出わりをアモルファスのSIO、マトリックス相が取り囲んでいるが、この場合にはこの 結晶の子地時で生き到10 mmであった、この方法では、 製した販売80の mmの前柱60、1 m ο I / Lの引版 水溶除10の分配数21 でこのキン等解解を上た。実 施列1と同様に、この柱状形/常出し、SIOュマトリックス和分類目した。販の洗剤間に、機水に対する指触 利は、それぞ利約1000ml/まおよび12°であ りは、それぞ利約1000ml/まおよび12°であ り、呼吸を吹きがける実施より実施例1とほぼ同等の 財産製売があるよい可能をかま

【00055】(実施例5)実施例1と開始の複合ナーゲットを用い、次のようにして、厚き5mmのアルミナセラミックA基板上に、Co-SiO、複合製を形成した。すなわち、真空槽を5×10・1Paまで排気したのに合すがえを導入し、英空間外部のガス圧が2Paになるように流量側形し40Wの高層は入力によりアラスを予定させた、成態速度は30、3 mm/secであり、旋時時には意図的な表現温度やバイアス印加は行なかった。

【0056】このCo−S10、報合額内部の構造は、 実施例1で得られたCo−S10、報合額と同様に、C の結晶性子の性比性側のまわりをアモルファスの510、 マトリックス相が取り囲んでいるが、この場合にはCo 結晶の平物位子は2秒91mであった、この方法では した観野700mの試料をO・1moi/Lの研修状 網第に10分配数度1でCoむ子を解除を上た、実施 例1と同様に、Co柱状相が溶出し、S10,マトリックス相が実質した。源の比松面積、核水に対する競換 は、それぞれ時100mで、2000には、または大切する機构 は、それぞれ時100mで、2000に対しています。 が成立ないまたが、2000に対しています。 が表したのである。

10057 | 実践解61 実法所1と同様の複合ターゲ ットを用い、次のようにして、厚さ1、8mのポリエ ナレンフィルムシート上に、Co-S10、液合態を形 成した、すなわち、真空標を5×10・Paまで排気し たのちにAェガスを導入し、真空標のかびAEが2P なになるように透異細胞 400 Wの高減及入力は プラズマを発生させた。成膜速度は約0、2 nm/se であり、成態時には密図かな基板造炭やパイアス印加 は行むなかった。

【0058】このCo-S10, 複合機内部の構造は、 実践例1で得られたCo-S10, 複合機下開味、C の結晶発子の技术内のよりをアモルファスのS10, マトリックス相が取り囲んでいるが、この場合にはCo 結晶や平均外下配がまり15mmであった。この方法で作 製した関厚200mmの詳算を0.1mo1/Lの研設 水溶流に5/加密機10-0部子を溶解除またた。実施 別1と同様に、Co 性状形が出出、S10,マトリッ クス相が機能した。腰の出光面標、様水に対する接触的 は、それぞれ換100mm/と成ませた88°であり、 呼気を吹きかける実験により実施例1とほぼ同等の防曇 効果があることが確認された。

効果かあるこなか地域では、 (0059) 「実施例7) エ オキン樹脂を厚さ 2 mmの 多孔質シリカプレート上に協布し、硬化させたのち、基 奴表面をゲイナモンド研修機を可能し、平常を加 を持た、この基収上に、実施例1 と同様の報合ターゲットを用い、次かようにして、Co-Si0 液が 優を 反した、すかあり、真空槽を 5×1 0・19 a まで情気し たのちになった力と導入し、真空槽内部のガス圧が2 P のこなるようは、直腹側には「砂の高階級人力が2 フラスマを発生させた。成関速度は約0.35 nm/s cであり、成腹側には複種的な基板加熱や基板加熱や基板がイブ ス印加は行みたかった。

【00601 1 のCo-S10:複合照内部の構造は、 実施別 1で待られたCo-S10:複合原内部の構造は 実施別 1で待られたCo-S10:複合原と開催にて いる場合では他のようをデセルファスのS10: マトリックス相が取り囲んでいるが、この場合にはCo 結晶の子物が子配封的の 1mのが料をO-1mo/L/Oの部 溶液に5分間溶液してCo色子を溶解除もたい、変形 上で原体に、Go 転が相が溶出し、S10:マトリック ス相が復電した。原の比較面積、他れた対する保証句 は、それぞれまり、00 mm/s 24 北が 8 であり、可 気を吹かける実験により実施別 1とほぼ同等の効素効 果があることが確認された。

【0061】 (実験別名) 原本1.2mmのソーデライムガラス上に、次のようにして、Co一下10,複合別を形成した。ベックを開しては、底径15.24cmの金属Coターゲットの上にO・5mm身の下10・テップを製いた場合ラーゲットを開いた。チーゲットの片面の全面開かりち30分をもめるように下10・チッのをを開いた。流波槽を5.10・ドロネで研究したのちにArメスを導入し、真空橋内部のガス圧が2P。 はでなように流域制御し400~の前級大力によりアラズマを発生させた。成果東東は約0.4 nm/secであり、成割時には特定的なる報加能や基板パイアス別加ま行かなかりた。

【00621 □のco-T10.減金機内部の構能は、 実施列1で得られたco-S10.減金機と同様に、C の結晶程子の世代権のまわりをアモルファスのT10。 マトリックス相が取り囲んでいるが、この場合にはCo 結局の平均が平限は約81 m であった、この方法では 対域に5分間が減少して00世子部隊除去した。現 利後に5分間が織して00世子部隊除去した。で 入間では、同の性状態が落出し、T10。マトリック ス相が発電した。駅の比較面積、約41と対する様数的 は、それぞれば、100世の情報が高とは、700世の勝分 が乗りました。10世の情報が高とは、10世の時間がある。 呼気を吹きかける実験により実験列1とほぼ同等の助着 効果があるととが顕落された。

【0063】また、エッチング後に得られたアモルファ

スのTiO2膜を空気中600でで1時間加熱したところ、結晶質のアナターゼに変化し、なおかつ膜の比表面精が3とんど変化していなかった。

10065] このCo-SIC複合機内側の構想は、実 絶別17得もれたCo-SIO、複合膜と同様に、Co の結晶性子の社技術のまかりをプレファスのSICマト リックス相が取り囲んでいるが、この場合にはCo結晶 の平均量子径は約6 nmであった。この方法で作業した 脚写250 nm砂算料を0.1 nm / Lの耐酸水溶液 に5分間波漬してCo粒子を溶解除去した。実施例1と 同様に、Co柱状相が溶出し、SICマトリックス相が 質個した。膜の比美国環、地穴は対する接触内は、それ では100ml/gをおよび28 であり、呼気を吹 さかける実験により実施例1とほぼ同等の助鼻効果があ ることが解説された。

るこの単様をはび、 (10066) (実践例10) 厚さ1.2mmのソーダラ イムガラス上に、次のようにして、Co-Sin、複合 影を形成した、メバッタた際しては、直径15,24cmの島屋Coラーゲットの上に0.5mm角の5ish、 ケッフを置いた総ターゲットを用いた、ターゲッフの についる大田間のうち 40%を占めるようにSish、ルチップの島を調節した、真空槽を5×10・1中 a 生態が したのちに A ナイガスを導入し、真空槽が筋のガス圧が2 P a たなるように流量側回しる00 Wの高削波入力によ フプラスマを見たさせた、規模面以おり、3nm/s e ており、成販時には精能的な多数加熱や基板パイア スロ脚温行力を分かった。

【0067】このCo-Si,N,権合関が部の構造は、 実施列工で得られた(Co-SiO:飛舎膜と同様に、C の結晶特子の性状相のまわりをアモルファスのSi,N、 マトリックス相が取り囲んでいるが、この場合にはCo 結晶の平均数子低は約6 nmであった。この方法で作取 した限算250 nmの試料を0.1 mo1/Lo卵酸水 溶液に5分間浸透してCo粒子を溶解法した。実施リ と同様に、Cot状和が弾出し、Si,Nマナリ ス相が残留した。間の比表面積、純水に対する景熱的 は、それぞれ約100 mi/とはまび28°であり、 呼気を吹きが10500 mi/とはよび28°であり、 呼気を吹きが10500 mi/とはよび28°であり、 呼気を吹きが10500 mi/とはよび28°であり、 効果があることが確認された。

【0069】 「四00-0-「株合園内部の構造は、契轄例1で待ちれた0-510月接合版と同様に、CD・310月接合版と同様に、Cの場合には 次結晶和子(柱状相)のまわりを、Cr結晶集合体からなるマトリッイス相が取り囲んでいるが、この場合には でき結めず場合を10円 であった。この場合には 定り結めが発記した関連250円の記録して00世子溶解物法に、CPマトリックス相が携留した、原の出失面限、地木に対する接触的、よれぞれ時100円ではまれび28°であり、呼気を吹きかける実験が1287であり、呼気を吹きかける実験が1287であり、呼気を吹きかける実験が1287であり、呼気を吹きかける実験が1287であり、呼気を吹きかける実験が1287であり、呼気を吹きかける実験が1287であり、

「0070] 「映納所 12) 原名 1. 2 mmのソーグラ くんガラス上は、次のようにして、Co−Zr B 1 後も原を形成した。スパックに限しては、直径 15、2 4 c mの金度 Co ラーゲットの止に 1 c mのの立て B 1 セラックスチップ を取いて換合 ラーゲットを用いた・ファーゲットの計画や金板画所のうち 4 0 % を ± b o るように Z F 1 C + P a まで増欠したのかに A r ガスを導入し、真空相内部のガス 圧が 2 P a になるように改量調節 6 の Wの高間数 プロ・ステンの金板 2 で で 3 c で で 3 c で で 3 c が 1 に対して 3 c で で 3 c で 3 c が 1 に対して 3 c で 3 c で 3 c で 3 c が 1 に対して 3 c で 3 c で 3 c で 3 c が 1 に対して 3 c で 3 c で 3 c で 3 c が 1 に対して 3 c で 3 c で 3 c で 3 c が 1 に対して 3 c で 3 c で 3 c で 3 c が 1 に対して 3 c で 3 c で 3 c で 3 c が 1 に対して 3 c で 3 c で 3 c で 3 c が 1 に対して 3 c で 3 c で 3 c で 3 c が 1 に対して 3 c で 3 c で 3 c が 1 に対して 3 c で 3 c で 3 c で 3 c が 1 に対して 3 c で 3 c で 3 c で 3 c で 3 c で 3 c で 3 c で 3 c で 3 c で 3 c で 3 c で 3 c で 3 c で 3 c で 3 c で 3 c で 3 c で 3 c で 3 c で 3 c で 3 c で 3 c で 3 c で 3 c で 3 c で 3 c で 3 c で 3 c で 3 c で 3 c で 3 c で 3 c で 3 c で 3 c で 3 c で 3 c で 3 c で 3 c で 3 c で 3 c で 3 c で 3 c で 3 c で 3 c で 3 c で 3 c で 3 c で 3 c で 3 c で 3 c で 3 c で 3 c で 3 c で 3 c で 3 c で 3 c で 3 c で 3 c で 3 c で 3 c で 3 c で 3 c で 3 c で 3 c で 3 c で 3 c で 3 c で 3 c で 3 c で 3 c で 3 c で 3 c で 3 c で 3 c で 3 c で 3 c で 3 c で 3 c で 3 c で 3 c で 3 c で 3 c で 3 c で 3 c で 3 c で 3 c で 3 c で 3 c で 3 c で 3 c で 3 c で 3 c で 3 c で 3 c で 3 c で 3 c で 3 c で 3 c で 3 c で 3 c で 3 c で 3 c で 3 c で 3 c で 3 c で 3 c で 3 c で 3 c で 3 c で 3 c で 3 c で 3 c で 3 c で 3 c で 3 c で 3 c で 3 c で 3 c で 3 c で 3 c で 3 c で 3 c で 3 c で 3 c で 3 c で 3 c で 3 c で 3 c で 3 c で 3 c で 3 c で 3 c で 3 c で 3 c で 3 c で 3 c で 3 c で 3 c で 3 c で 3 c で 3 c で 3 c で 3 c で 3 c で 3 c で 3 c で 3 c で 3 c で 3 c で 3 c で 3 c で 3 c で 3 c で 3 c で 3 c で 3 c で 3 c で 3 c で 3 c で 3 c で 3 c で 3 c で 3 c で 3 c で 3 c で 3 c で 3 c で 3 c で 3 c で 3 c で 3 c で 3 c で 3 c で 3 c で 3 c で 3 c で 3 c で 3 c で 3 c で 3 c で 3 c で 3 c で 3 c で 3 c で 3 c で 3 c で 3 c で 3 c で 3 c で 3 c で 3 c で 3 c で 3 c で 3 c で 3 c で 3 c で 3 c で 3 c で 3 c で 3 c で 3 c で 3 c で 3 c で 3 c で 3 c で 3 c で 3 c で 3 c で 3 c で 3 c で 3 c で 3 c で 3 c で 3 c で 3 c で 3 c で 3 c で 3 c で 3 c で 3 c で 3 c で 3 c で 3 c で 3 c で 3 c で 3 c で 3 c で 3 c で 3 c で 3 c で 3 c で 3 c で 3 c で 3 c で 3 c で

【0071】 このCo-Zr B 接合膜外部の構造は、 生態期 「で考しれた Co-Si D 接着限 内障域は、 生態期 たで表しれた Co-Si D 接着限 同様な マトリックス州が取り阻んでいるが、この場合にはCo 品品の平均が下径は対10mであった。この方法で作 製した原理 4 50 nmの影料を O. 1 mo 1 / Lの環境 が存在と5 が表現して Co セ大子を解除法した。 別10m型に、Co セ大子を解除は D まで B マトリッ クス相が提出した。 間の比美面球、地木に対する接触的 は、それぞれは 100 ml/女もよび22 であり、 呼気を含かける実験により実施例 1とほぼ同等の助着 効果があるととが認された。

【0072】(実施例13) 厚さ1.0mmの耐熱ガラ

ス(コーニング#7059) 素板上にドeーSi - 〇の 三成かからなるアモルファス削取体限をスパックなで発 成した。スパックはに、ドeら、砂末とちら、砂末と それぞは模性にてつがおよび30%の制合で混合し、 終したものをラーゲットに用いて、東空標を5×10⁴ 日本まで排気した後にアルゴンガスを導入し、真空槽内 部のガス圧が2Paとなるように入ェガスの流量を消断 し、4、4W/cmiの高削減を入力してプラスマを発 生させた。このときの成膜速度は約0、2 nm/sec であった。

【0074】無條に、上記の方法で発処理した課を基底 とわちのの1/Lの重数水電流に業値で48時間洗練 し、ペヲタイトのみ取り除いた。ペヲタイトを取り除い できた物基機の順面を下Bがで観察すると、アモルフ スのシリカマトリックスと一心元的に中がる資達吸孔 が観察された。夏遠気孔の電径は、急処理部のペラマイ トの直径とほぼ同じ4 n m であり、軽貫速気元がシリカ 勝中に存在するとが確認された。別の地面形、核心 に対する接触物は、それぞれ約800ml/g とはよび8 "であり、呼気を吹きかける失功率により実施的」とは認 即窓の所参報の影響なるととが概念された。

100751 (実施例14) 厚さ1.0mmの耐熱ガラス(コーニング計7059) 基献上に下εー51ーCの 正成かからなるアルファス階級機関をスパック弦で形 成した。スパックには、ドき。Q、桁末と51Q、桁末を それぞれ株積比で70%および30%の耐合で混合し成 私したものをケーゲットに用いた。宴室積を5×10・1 Paまで耐寒した核にアルゴンガスを導入し、東空槽が し、4.4W/cmiの高間波を入力してアラズマを発 生きせた。このときの成膜速度は約0.1nm/sec であった。

【0076】成膜したアモルファス前期休腹をSEMで 類殊したところ、ガラス基板上に、房を約80nmで、 実施列13を13位所像のアモルファス側が形成されてい た。アモルファス膜中にはクラックやボアなどの欠陥が 見られず、非常に組密を販が形成されていた。引き数 。このアモルファス酸を空場中600℃で2時間、加 然処理した、 加熱処理によって形成されたFe;O₄ ~ SiO, W金銀製で下E Mで環境したところ、実施例13を の際に、一心元的心地がた計なのへヲタイトとそのまめ りを取り囲む。リカが共晶組織を形成していた。ヘマタイト結晶は脚球面から蒸放との外間に向かって膜を間に 参加に使います。その直径は20 p m であった。

【0077】 軟体に、上記の方法で発処型した製を蒸配 ごた的ちmo 】 と「心面極水溶液に落温で48時間浸漉 し、ヘマタイトのみ取り除いた、膜前面の酸細組織を下 E Mで眼球したところ、脱辺重剤のヘマタイトの直径と は37回(直径の重数域代ボシリカ東中に存在する 確認された、際の比談面頂、軽水に対する接触向は、そ れぞれ的120 の「ションはで5°であり、哨状を さかける実験により実施例1とほぼ同等の防嚢効果があ

ることが確認された。
[0078] 比較例2) 実験例19において得られた
アモルファス等駆体膜を、並気中800でで1時間、加 無処理した。近常処理後の服をTENで観点した構築・ ベッタイト結晶を計分ではなく重整約10nmの数状で ありシリカマリックスに思まれるように折旧してい た、引き続き、上記の方法で熱処理した限を基板とも 6moi/しつ物盤が培浴に近ばしたが、10の時間後 にも全てのヘイタイト結晶を取り除くことはできなかった。

r. [0079]

【日日 79 1 【発明の効果】本発明の貯養限は、膜の一方の表面から 他方の表面は、連続する壁で取り囲まれた一次元的に貫 過する多数の気孔を有しているため、高・貯倉性能を保 持しつつ、膜の強度が高く、基体との密着性にも優れて いる。また、本発明の防爆解は、多種類の基体に適用で き、様々な組成で構成できる。

【0080】また、本発明の防動器中に含まれる私用の 直径は1~500m程度では反馈っており、数十年 超度の巨大な出れぞ已とか、したがって、空気が 遊するタバコのヤニや各額防震などの裁判子がはまりこ むことがなく、簡単な洗浄でこれらを取り除くことがで きる

10081】本界町の防暑限が、酸化物、炭化物、ホウ化物、鉱化物を主成分とする場合には、減、逆域用度が ラス、自動車の風助ガラス、または光学レンズ鉄田等の 参り防止用防暴限とどに対策である。また、Cr、N は、Cu、Au、Al、Pとなり金属を主成分とする 場合は、反射線、カーブミラーの表面コート、赤外縁反 料田コーチェング用の防暑節などに対策である。

利用コーティンクのMassacとの対象である。 「0082」本条明の防暑観は、表面から限内部まで質 適する気孔を持ち、大きな比英面帽を持つことから、触 媒態能および飛媒程持機能を付加して表面に付着した有 微物を光分解するなどにより、防汚機能を付加し、防量 性が未続する限とすることもできる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の防暴膜を形成する手順を示す模式図。 【図2】実施例1の防暴膜の液体選案温度での等温吸脱

【符号の説明】

1:基体

2:柱状相 3:マトリックス相

3:マトリックス相 4:複合脚

4:被合限 5:本発明の防器膜

5: 平光明////// 春秋 6: アモルファス前駆体膜

【図1】

